

学校编码: 10384

密级

学号: 20720121150030

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

部分无铅黄铜合金体系的相图及铋黄
铜的组织设计

Phase Diagram of Lead-free Brass Systems and Their
Applications in Morphological Design of Bi-containing Brass

许 叶 潞

指导教师姓名: 王翠萍 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩日期: 2015 年 月

2015 年 月

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为()课题(组)的研究成果，获得()课题(组)经费或实验室的资助，在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ）1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ）2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博士论文摘要库

摘要

由于铅黄铜具备优异的耐磨性、耐化学腐蚀和切削性，因而常被用于制造阀门、水管以及散热器等。近年来随着人们对自身健康的关注以及环保意识的不断加强，有铅黄铜的无铅化已经是黄铜业的一个行业趋势。新型无铅黄铜的发展俨然已成为黄铜行业一个迫切的目标。相图是材料设计的基本指南，可以对合金成分、制备工艺提供指导，并在一定程度上对合金的组织进行预测。本研究主要利用合金法实验测定了 Cu-Zn-Sn, Sn-Sb-Zn, Sn-Sb-Cu 三元系在不同温度全成分范围内的等温截面相图。本研究取得的主要研究成果如下：

(1) 通过合金法，采用 EPMA 背散射电子图像组织观察，WDX 成分分析以及 XRD 晶体结构衍射等方法对 Cu-Zn-Sn(400℃、500℃)三元系的相平衡进行实验测定。基于本研究实验测定的结果和文献已报道的数据，优化和计算了 Cu-Zn-Sn 三元系相图。计算结果与实验数据获得较好的一致性。

(2) 通过合金法，采用 EPMA 背散射电子图像组织观察，WDX 成分分析以及 XRD 晶体结构衍射等方法对 Sn-Sb-Zn(400℃、500℃)、Sn-Sb-Cu(400℃、500℃)三元系的相平衡进行实验测定。实验结果没有发现新的三元化合物。

(3) 基于本课题组积累的无铅黄铜热力学数据库（例如：Cu, Zn, Sn, Sb, Bi, Pb 等），并以铋黄铜产品 LTN60-1 的合金设计为例，探索了该数据库在无铅黄铜组织设计中的应用，计算结果与实际组织形态具有良好的对应关系，表明无铅黄铜的热力学数据库可以为铋黄铜组织设计提供重要的参考依据。

关键词：无铅黄铜；相图；CALPHAD

Abstract

In consideration of wear、good corrosion resistance、high electrical and cutting properties, brass is usually used to manufacture valve, air conditioning connecting pipe, water pipe and radiator. Concerns over their own health and the strengthening environmental awareness have resulted in the ban of lead-containing brass. Therefore, developing new-type lead-free brasses have become an important issue and a challenge in the brass industry. Phase diagram is a basic guidebook in material design, which can guide design and preparation of alloys and forecast organization. In the current study, the experimental determination of isothermal sections in Cu-Zn-Sn, Zn-Sn-Sb and Cu-Sn-Sb ternary system is first carried out. The important conclusions drawn from the present study are as follows:

(1) The phase equilibria of the Cu-Zn-Sn ternary system at 400°C and 500°C are experimentally determined by electron probe microanalyzer (EPMA), X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) for the first time. Based on the experimental data which are obtained from this work and reported in the previous studies, we also calculated and optimized the phase equilibria of the Cu-Zn-Sn ternary system. The results can accord well with our experimental data.

(2) The phase equilibria of the Zn-Sn-Sb and Cu-Sn-Sb ternary system at 400°C and 500°C are experimentally determined by electron probe microanalyzer (EPMA), X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) for the first time. No new ternary compound was found in these systems.

(3) On the basis of accumulation about lead-free brass by our group, using the CALPHAD method, the (Cu, Zn, Sn, Sb, Bi, Pb ect.) multinational thermodynamic database has been perfected scientifically and reasonably.

The results in this work can be used to complete the thermodynamic database of the lead-free brass alloys. Moreover, they can also offer significant guide on the projecting the composition of the lead-free brass.

Keywords: lead-free brass; phase diagram; CALPHAD

目录

摘要.....	I
目录.....	III
CONTENTS.....	VII
第一章 绪论	1
1.1 黄铜及其分类	1
1.2 国内外无铅黄铜的发展概况	3
1.3 无铅黄铜的组织与性能	4
1.3.1 无铅黄铜的性能要求.....	4
1.3.2 合金元素对黄铜组织性能的影响.....	5
1.4 相图在无铅黄铜开发中的应用	6
1.5 本论文的选题依据及主要研究内容	7
参考文献	10
第二章 实验方法与热力学模型	12
2.1 本研究中采用的实验方法	12
2.1.1 合金样品的制备.....	12
2.1.2 热处理方法.....	12
2.1.3 显微组织观察.....	13
2.1.4 成分分析.....	13
2.1.5 X-ray 晶体结构分析	14
2.1.6 相转变温度的测定.....	14
2.2 相图计算的热力学模型	14
2.2.1 纯组元.....	16
2.2.2 液相和端际固溶体相.....	16
2.2.3 金属间化合物溶体相.....	17
参考文献	19
第三章 Cu-Zn-Sn 三元系相平衡的实验测定与热力学计算	20
3.1 引言.....	20

3.2 Cu-Zn-Sn 三元系相图的研究现状	20
3.3 Cu-Zn-Sn 三元系相平衡的实验测定	21
3.3.1 实验方法.....	21
3.3.2 Cu-Zn-Sn 三元系的实验结果与讨论.....	21
3.4 Cu-Zn-Sn 三元系热力学优化与计算	24
3.5 结果与讨论	24
3.6 小结.....	25
参考文献	45
第四章 Sn-Sb-X(X:Zn,Cu)三元系相平衡的实验测定	48
4.1 引言.....	48
4.2 Sn-Sb-Zn 三元系相图的研究现状	48
4.3 Sn-Sb-Zn 三元系相平衡的实验测定	49
4.3.1 实验方法.....	49
4.3.2 Sn-Sb-Zn 三元系的实验结果与讨论	50
4.4 Sn-Sb-Cu 三元系相图的研究现状.....	52
4.5 Sn-Sb-Cu 三元系相平衡的实验测定.....	53
4.5.1 实验方法.....	53
4.5.2 Sn-Sb-Cu 三元系的实验结果与讨论	53
4.6 小结.....	55
参考文献	75
第五章 无铅黄铜热力学数据库在合金设计及组织控制中的应用	78
5.1 引言.....	78
5.2 无铅黄铜热力学数据库的研究概况	78
5.3 无铅黄铜热力学数据库的应用及其组织控制	79
5.3.1 LTN60-1 组织的热力学解析.....	79
5.3.2 LTN60-1 合金的组织控制.....	82
5.4 小结.....	86
参考文献	87
第六章 总结	89

致谢.....	90
攻读硕士学位期间的科研成果	91

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学博硕士论文摘要库

CONTENTS

Abstract.....	I
Contents	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 The brass and classification of lead-free brass	1
1.2 The development of lead-free brass.....	3
1.3 The structures and propertis of lead-free brass	4
1.3.1 The structures and propertis in lead-free brass	4
1.3.2 The effect of the third compenent in lead-free brass	5
1.4 Phase diagram and CALPHAD method	6
1.5 The basis and the content of this work.....	7
References.....	10
Chapter 2 Experimental methods and Thermodynamic models.....	12
2.1 Experimental methods.....	12
2.1.1 Preparation of alloy samples	12
2.1.2 Heat treatment methods	12
2.1.3 Observation of microstructures	13
2.1.4 Determination of alloy composition	13
2.1.5 Analyzation of structures by XRD	14
2.1.6 Determination of phase transformation	14
2.2 Thermodynamic models	14
2.2.1 Pure elements	16
2.2.2 Liquid phase and solid solutions.....	16
2.2.3 Intermediate compound solutions	17
References	19
Chapter 3 Experimental investigation of phase equilibria in the Cu-Zn-Sn ternary system	20

3.1 Introduction	20
3.2 Experimental information of Cu-Zn-Sn ternary system	20
3.3 Experimental investigation in the Cu-Zn-Sn ternary system	21
3.3.1 Experimental method	21
3.3.2 Experimental results and discussion	21
3.4 Thermodynamic optimization and calculation.....	24
3.5 Results and discussion	24
3.6 Conclusions.....	25
References	45
Chapter 4 Experimental investigation of phase equilibria in the Sn-Sb-X(X:Zn,Cu) ternary systems	48
4.1 Introduction	48
4.2 Experimental information in the Sn-Sb-Zn ternary system	48
4.3 Experimental investigation of phase equilibria in the Sn-Sb-Zn ternary system	49
4.3.1 Experimental method	49
4.3.2 Experimental results and discussion	50
4.4 Experimental information in the Sn-Sb-Cu ternary system	52
4.5 Experimental investigation of phase equilibria in the Sn-Sb-Cu ternary system	53
4.5.1 Experimental method	53
4.5.2 Experimental results and discussion	53
4.6 Conclusions.....	55
References	75
Chapter 5 The database establishment and alloys design of some lead-free brass systems	78
5.1 Introduction	78
5.2 The database of some lead-free brass systems.....	78
5.3 The applications of the database in some lead-free brass	79
5.3.1 The thermodynamic analysis of the product LTN60-1	79

5.3.2 Alloy modification research of the product LTN60-1	82
5.4 Conclusions	86
References	87
Chapter 6 Conclusions.....	89
Acknowledgements	90
Publication	91

厦门大学博硕士论文摘要库

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.